

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

IN RE APPLICATION OF: Hiroaki MATSUDA, et al.

GAU:

SERIAL NO: 10/086,683

EXAMINER:

FILED: March 4, 2002

FOR: CARRIER FOR DEVELOPER FOR DEVELOPING ELECTROSTATIC LATENT IMAGE, IMAGE FORMING METHOD USING SAME AND IMAGE FORMING APPARATUS USING SAME



REQUEST FOR PRIORITY

ASSISTANT COMMISSIONER FOR PATENTS  
WASHINGTON, D.C. 20231

SIR:

- ☐ Full benefit of the filing date of U.S. Application Serial Number , filed , is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §120.
- ☐ Full benefit of the filing date of U.S. Provisional Application Serial Number , filed , is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119(e).
- ☒ Applicants claim any right to priority from any earlier filed applications to which they may be entitled pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119, as noted below.

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicants claim as priority:

<u>COUNTRY</u>	<u>APPLICATION NUMBER</u>	<u>MONTH/DAY/YEAR</u>
JAPAN	2001-059113	March 2, 2001

Certified copies of the corresponding Convention Application(s)

- ☒ are submitted herewith.
- ☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee
- ☐ were filed in prior application Serial No. filed
- ☐ were submitted to the International Bureau in PCT Application Number  
Receipt of the certified copies by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.
- ☐ (A) Application Serial No.(s) were filed in prior application Serial No. filed ; and
- ☐ (B) Application Serial No.(s)
- ☐ are submitted herewith
- ☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee

Respectfully Submitted,

OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,  
MAIER & NEUSTADT, P.C.

Norman F. Oblon

Registration No. 24,618

J. Derek Mason, Ph.D.

Registration No. 35,270

**Frederick D. Vastine**  
**Registration No. 27,013**



22850

Tel. (703) 413-3000  
Fax. (703) 413-2220  
(OSMMN 10/98)



本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2001年 3月 2日

出 願 番 号

Application Number:

特願2001-059113

[ ST.10/C ]:

[ JP 2001-059113 ]

出 願 人

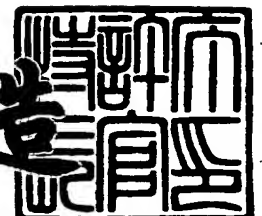
Applicant(s):

株式会社リコー

2002年 2月15日

特 許 庁 長 官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2002-3007507

【書類名】 特許願

【整理番号】 0005417

【提出日】 平成13年 3月 2日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 G03G 9/08

【発明の名称】 静電荷像現像用キャリア及びそれを用いたトナー並びに  
画像形成方法

【請求項の数】 4

【発明者】

    【住所又は居所】 東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号 株式会社リコー内

    【氏名】 松田 浩明

【発明者】

    【住所又は居所】 東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号 株式会社リコー内

    【氏名】 佐々木 文浩

【発明者】

    【住所又は居所】 東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号 株式会社リコー内

    【氏名】 吉川 博幸

【特許出願人】

    【識別番号】 000006747

    【氏名又は名称】 株式会社リコー

【代理人】

    【識別番号】 100074505

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 池浦 敏明

【手数料の表示】

    【予納台帳番号】 009036

    【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

    【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9909722

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 静電荷像現像用キャリア及びそれを用いたトナー並びに画像形成方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 被覆樹脂及びカーボンを少なくとも含有する被覆層を有し、被覆層中に存在しているカーボンの個数平均径が  $0.01 \sim 0.1 \mu\text{m}$  であることを特徴とする静電荷像現像用キャリア。

【請求項 2】 キャリアは、 $25 \sim 65 \mu\text{m}$  の重量平均粒径を有しており、かつ重量分布において、 $26 \mu\text{m}$  以上  $37 \mu\text{m}$  未満の粒径のキャリア粒子を  $1 \sim 60$  重量%含有していることを特徴とする請求項 1 記載の静電荷像現像用キャリア。

【請求項 3】 潜像保持体に形成された潜像を現像手段のトナーによって現像してトナー像を形成し、形成したトナー像を潜像保持体からバイアスを印加した転写手段によって転写材へ転写し、トナー像が転写された後の潜像保持体をクリーニングして潜像保持体上のトナー及びキャリアを回収し、回収したトナー及びキャリアを該現像手段に供給して現像工程で少なくとも構成される画像形成方法に使用する請求項 1 又は 2 記載の静電荷像現像用キャリアを有することを特徴とするトナー。

【請求項 4】 潜像保持体に形成された潜像を現像手段のトナーによって現像してトナー像を形成し、形成したトナー像を潜像保持体からバイアスを印加した転写手段によって転写材へ転写し、トナー像が転写された後の潜像保持体をクリーニングして潜像保持体上のトナー及びキャリアを回収し、回収したトナー及びキャリアを該現像手段に供給して現像工程で少なくとも構成される画像形成方法であって、請求項 3 記載のトナーを使用することを特徴とする画像形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、乾式 2 成分現像剤用のコートキャリア、トナー及び画像形成方法に関する。

## 【 0 0 0 2 】

## 【従来の技術】

従来、トナーを用いて静電潜像を現像する方法としてはカスケード現像法（米国特許第2618552号参照）や磁気ブラシ現像法（米国特許第2874063号参照）が知られている。このいずれの方法においても2成分現像剤が用いられている。この2成分現像剤は細かいトナー粒子及び比較的大きいキャリア粒子の混合体からなり、その粒子の接触によって生ずる反対極性の静電力によって、キャリア粒子表面へトナー粒子が保持される。そしてこの現像剤が光導電体の静電潜像と接触するとトナー粒子が潜像に引きつけられて画像を形成する。この場合、トナー粒子は必ず光導電体上の所望の像領域へ優先的に引きつけられるような正確な帯電性及び電荷の大きさを有していなければならない。

## 【 0 0 0 3 】

ところで電子写真に用いられる従来の乾式現像剤は、キャリアとトナー粒子間及び現像剤と現像機の機械部品との間の衝突の繰り返しによって、トナー粒子の一部はキャリア粒子の表面に物理的に付着して膜を形成する性質がある。このような事態となると、キャリア粒子表面上にトナー材の膜が徐々に蓄積され、キャリア粒子とトナー粒子との間の摩擦帯電がトナー同士の摩擦帯電に置換されてしまい、現像剤全体の摩擦帯電特性が劣化し、ひいてはコピー画像の地肌部にトナーが多数付着するという所謂地汚れの現象が生じ、コピー品質が低下することとなる。また、キャリア表面に対するトナー膜の形成がひどくなると現像剤全体を交換しなければならなくなり、コスト増につながる欠点となっている。

## 【 0 0 0 4 】

前記のようなスペント化を防止するため、従来よりキャリア表面に種々の樹脂を被覆する方法が提案されているが、いまだ満足のいくものは得られていない。例えば、スチレン、メタクリレート共重合体、スチレン重合体等の樹脂で被覆されたキャリアは、帯電特性は優れているが、表面の臨界表面張力が比較的高く、繰り返し複写するうちにやはりスペント化が起きる為、現像剤としての寿命がそれ程長くない。また、四フッ化エチレン重合体を被覆したキャリアは表面張力が低いいためトナーのスペント化は起き難いが四フッ化エチレン重合体が摩擦帯電系

列において最も負側に位置していることからトナーを負極性に帯電しようとする場合には用いることができない。

## 【 0 0 0 5 】

上記の欠点を改良する方法としては、キャリア表面にシリコンのような低表面エネルギー（低表面張力）をもつ材料を被覆することがあるが（特公昭44-27879号、特開昭50-2543号参照）、この方法ではキャリア表面へのトナーの付着は防止できるものの、シリコン自体が摩耗に弱く、衝撃にも弱いなど機械的強度が不足しているために、長時間にわたって連続複写を行なっていると、キャリア同士やキャリアと機械部品との衝突の繰り返しで、キャリア表面に被覆されたシリコンが摩耗してキャリア材料が露出してしまい、摩擦帯電は本来のトナーとシリコンとの摩擦帯電から、トナーとコア材料の摩擦帯電に置換され、摩擦帯電特性が一定に保たれなくなり、それに伴ってコピー品質が劣化してしまう欠点がある。また樹脂被覆を施したキャリアは被覆に用いる樹脂の多くが電気抵抗が高いために現像剤として用いた場合、エッチ現象、画像濃度低下、若しくは画像が出なくなることもあり好ましくない。

## 【 0 0 0 6 】

前記の様な被覆キャリアの欠点は、被覆層に導電性物質を分散させることにより、キャリアの電気抵抗を低下させて改良することができる。  
すなわち、キャリアにある程度の導電性が与えられるとキャリアが現像電極として作用し、現像電極と現像される電子写真素材の表面とが非常に密接した状態で現像が行なわれるために、線はいうまでもなく、大面積の黒地であっても原稿どおり忠実に再現される。

従来、このような導電性材料としては、カーボン等が用いられているが、このような導電性材料をキャリアの被覆層に分散させた場合、被覆層中でのカーボンはその分散状態が絶えず不安定であるため、所望とする品質のキャリアが得られなくなる場合が多かった。

## 【 0 0 0 7 】

近年、高画質化の要望から、トナーの小粒径化の検討が盛んである。確かにトナーを小粒径化することで、潜像保持体上の潜像をトナーによって再現する再現

性についてかなり向上することが分かっている。ただしトナーの小粒径化はそれによってトナーの単位量当りの表面積も格段に増大するわけであり、静電潜像現像方式では、前記した表面積の増大したトナーに対しては、何らかの手段を用いて適切に摩擦帯電させなければ、目的とする高画質化はおろか、地汚れ画像が問題となる。ここで、いわゆる 2 成分現像方式（トナー＋キャリア）を使用する場合は、前記した摩擦帯電手段としてはキャリアが相当することになる。

## 【 0 0 0 8 】

前記した小粒径トナーを適切に摩擦帯電させるためには、キャリア側としてもキャリアの小粒径化が最も効果大きいことが分かっている。今まで小粒径キャリアについては多数の特許が出願されてはいるが（特開平 6 - 3 3 2 2 3 7 号公報、特許第 2 7 0 3 9 1 7 号公報、特許第 2 7 6 9 8 9 4 号公報）、キャリア小粒径化に伴う副作用について完全に解決したものは未だに見られない。

## 【 0 0 0 9 】

以下、小粒径キャリアの副作用について述べる。該小粒径キャリアを含有する現像剤は現像剤担持体によって、一般的には、その磁力によって束縛されており、キャリアそのものは潜像保持体へは移行しない設計としている。ただし、前記した小粒径キャリアでは、単位重量当りの磁化が小さくなっているために、比較的簡単に現像剤担持体の磁束から外れて潜像保持体表面にトラップされる（キャリア付着、キャリア現像、キャリア引きと呼ばれる）という問題が発生しやすい。そして特にキャリアを小粒径化すればするほどキャリア付着は頻発することが分かっている。上記キャリア付着が発生すると、その分だけキャリアが現像装置から減少してしまう訳であり、小粒径キャリアを使用して、最悪の場合、数十 g のオーダーでキャリア減少することもある。そのような場合、大体、キャリアが大幅に減少した分、トナー濃度が上昇してしまい、速やかに摩擦帯電できないことから、地汚れ画像が発生したり、現像装置からトナー飛散が発生するという問題が生じる。

## 【 0 0 1 0 】

## 【発明が解決しようとする課題】

本発明は、上記従来技術の問題点を解決し、小粒径キャリアであっても、キャ



リア付着に関わる問題等が発生しない電気抵抗において常に安定した品質を維持できる静電潜像現像用キャリア、該キャリアを有するトナー、及び該トナーを使用した画像形成方法、特に現像装置内のキャリアの総量がたえず、一定に保たれる画像形成方法を提供することを目的とする。

## 【 0 0 1 1 】

## 【課題を解決するための手段】

本発明の前記課題を解決するための手段としては、以下のものが挙げられる。  
本発明の第1は、被覆樹脂及びカーボンを少なくとも含有する被覆層を有し、被覆層中に存在しているカーボンの個数平均径が0.01～0.1 $\mu$ mであることを特徴とする静電荷像現像用キャリアにある。

## 【 0 0 1 2 】

本発明の第2は、キャリアは、25～65 $\mu$ mの重量平均粒径を有しており、かつ重量分布において、26 $\mu$ m以上37 $\mu$ m未満の粒径のキャリア粒子を1～60重量%含有していることを特徴とする上記第1記載の静電荷像現像用キャリアにある。

## 【 0 0 1 3 】

本発明の第3は、潜像保持体に形成された潜像を現像手段のトナーによって現像してトナー像を形成し、形成したトナー像を潜像保持体からバイアスを印加した転写手段によって転写材へ転写し、トナー像が転写された後の潜像保持体をクリーニングして潜像保持体上のトナー及びキャリアを回収し、回収したトナー及びキャリアを該現像手段に供給して現像工程で少なくとも構成される画像形成方法に使用する上記第1又は第2記載の静電荷像現像用キャリアを有することを特徴とするトナーにある。

## 【 0 0 1 4 】

本発明の第4は、潜像保持体に形成された潜像を現像手段のトナーによって現像してトナー像を形成し、形成したトナー像を潜像保持体からバイアスを印加した転写手段によって転写材へ転写し、トナー像が転写された後の潜像保持体をクリーニングして潜像保持体上のトナー及びキャリアを回収し、回収したトナー及びキャリアを該現像手段に供給して現像工程で少なくとも構成される画像形成方

法において、上記第 3 記載のトナーを使用することを特徴とする画像形成方法にある。

#### 【0015】

本発明の画像形成方法は、潜像保持体に形成された潜像を現像手段のトナーによって現像してトナー像を形成し、形成したトナー像を潜像保持体からバイアスを印加した転写手段によって転写材へ転写し、トナー像が転写された後の潜像保持体をクリーニングして潜像保持体上のトナー及びキャリアを回収し、回収したトナー及びキャリアを該現像手段に供給して現像工程を少なくとも有して構成されるものである。

#### 【0016】

ここで、小粒径キャリアとは、 $25 \sim 65 \mu\text{m}$ 、好ましくは $35 \sim 60 \mu\text{m}$ 、さらに好ましくは $35 \sim 55 \mu\text{m}$ の重量平均粒径を有しており、かつ重量分布において、 $26 \mu\text{m}$ 以上 $37 \mu\text{m}$ 未満の粒径のキャリア粒子を $1 \sim 60$ 重量%、好ましくは $10 \sim 50$ 、さらに好ましくは $15 \sim 40$ 重量%含有するものを指す。

本発明者等は鋭意検討した結果、重量分布において、 $26 \mu\text{m}$ 以上 $37 \mu\text{m}$ 未満の粒径のキャリア粒子が $1$ 重量%未満であると、キャリアとしての単位重量当りの表面積が小さくなりすぎて、小粒径トナーを適切に摩擦帯電させることができなくなる。一方、重量分布において、 $26 \mu\text{m}$ 以上 $37 \mu\text{m}$ 未満の粒径のキャリア粒子が $60$ 重量%を超えてしまうと、本発明の画像形成装置をしても十分な信頼性を得ることが難しい。

#### 【0017】

本発明の現像形成方法としては、小粒径キャリアを使用して潜像保持体上にキャリア付着しても、その付着したキャリアが潜像保持体のクリーニング部で回収されて再び現像装置に戻ってくる為に現像装置内におけるキャリア量はたえず一定に保たれるという画像形成方法が好ましい。

したがって、本発明においてさらに好ましい小粒径トナーは、 $4.0 \sim 7.5 \mu\text{m}$ の重量平均粒径( $D_4$ )を有しており、かつ個数分布において、 $5 \mu\text{m}$ 以下の粒径のトナー粒子を $60 \sim 85\%$ 含有するものである。 $5 \mu\text{m}$ 以下の粒径のトナー粒子が $85$ 個数%を超えてしまうと、トナー自身の粉体流動性が著しく悪化

してしまい、本発明のリサイクル経路内でトナーがつまってしまい、キャリアリサイクルシステムが成立しなくなる。一方、 $5\text{ }\mu\text{m}$ 以下の粒径のトナー粒子が60個数%以上を必要とするのは、潜像の忠実なる再現性のためである。

## 【0018】

また、本発明において好ましいキャリアの磁気特性としては、 $1\text{ kOe}$ の磁界での磁化( $\sigma 1000$ )にして $40\sim 85\text{ emu/g}$ の範囲である。 $\sigma 1000$ が $85\text{ emu/g}$ を超えると、現像域での磁気ブラシが疎となり、小粒径トナーと組合せても高品位な画質が得られなくなってしまう。一方、 $40\text{ emu/g}$ 未満になると、現像装置からキャリアが飛び散ってしまう現象が発生してしまう。この現象は特に高速機において顕著である。

## 【0019】

また、本発明において好ましいキャリアの電気特性としては、比抵抗にして $10^9\sim 10^{15}\text{ }\Omega\text{ cm}$ の範囲である。比抵抗が $10^9\text{ }\Omega\text{ cm}$ 未満であると、現像剤としての電気抵抗が低すぎて強い現像バイアスを印加した際に潜像保持体上の潜像を消失させてしまう。一方、 $10^{15}\text{ }\Omega\text{ cm}$ を超えると、現像電界を強調できないことから、十分な現像能力(画像濃度)が得られなくなる。

## 【0020】

また、本発明のキャリアにおいて、低抵抗は、被覆層中に存在しているカーボンの個数平均径が $0.01\sim 0.1\text{ }\mu\text{m}$ であるときに達成される。

キャリア低抵抗化は、カーボンを利用する場合、カーボン粒子間の近接によって電気導通路が形成されることで達成されるが、カーボン粒子同士の近接には、カーボンの分散径が大きいほうが圧倒的に有利であり、本発明はその点に着目したものである。被覆層中に存在しているカーボンの個数平均径が $0.01\text{ }\mu\text{m}$ 未満であると、前記した理由から、キャリアの低抵抗化ができず、一方、被覆層中に存在しているカーボンの個数平均径が $0.1\text{ }\mu\text{m}$ を超えると、キャリアの電気抵抗が低くなりすぎて低い現像バイアスでも容易に絶縁破壊してしまうため、画像部白抜けという不具合を生じる。

## 【0021】

キャリア芯材の被覆材としては、ポリテトラフルオロエチレン、モノクロロト

リフルオロエチレン重合体、ポリフッ化ビニリデン、シリコーン樹脂、ポリエステル樹脂、スチレン系樹脂、アクリル系樹脂、ポリアミド、ポリビニルブチラール、アミノアクリレート樹脂が挙げられる。

## 【0022】

本発明に使用することのできるシリコーン樹脂としては、シリコーンワニス（東芝製、TSR 115、TSR 114、TSR 102、TSR 103、YR 3061、TSR 110、TSR116、TSR 117、TSR 108、TSR 109、TSR 180、TSR 181、TSR 187、TSR 144、TSR 165、信越シリコーン社製、KR 271、KR 272、KR 275、KR 280、KR 282、KR 267、KR 269、KR 211、KR 212など）アルキッド変性シリコーンワニス（東芝製TSR 184、185など）、エポキシ変性シリコーンワニス（東芝製TSR 194、YS54など）、ポリエステル変性シリコーンワニス（東芝製TSR 187など）、アクリル変性シリコーンワニス（東芝製TSR 170、171など）、ウレタン変性シリコーンワニス（東芝製TSR 175など）、反応性シリコーン樹脂（信越シリコーン社製KA1008、KBE1003、KBC1003、KBM 303、KBM 403、KBM 503、KBM 602、KBM 603など）などが挙げられる。

## 【0023】

本発明に使用できるカーボンブラックとしては、例えばファーネスブラック、アセチレンブラック、チャンネルブラック等いずれのカーボンブラックでも使用できる。

## 【0024】

また、この発明のキャリアとともに用いられるトナー用樹脂成分としては種々の熱可塑性樹脂が用いられる。特に適当な熱可塑性樹脂としては、たとえばスチレン、バラクロルスチレンなどのスチレン類、たとえば塩化ビニル、臭化ビニル、プロピオン酸ビニル、弗化ビニル、酢酸ビニル、ベンゾエ酸ビニル、酪酸ビニルなどのビニルエステル類、たとえばアクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸

n-オクチル、アクリル酸2-クロロエチル、アクリル酸フェニル、 $\alpha$ -クロロアクリル酸メチル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチルなどの $\alpha$ -メチレン脂肪酸モノカルボン酸のエステル類、アクリロニトリル、メタアクリロニトリル、アクリルアミドたとえばビニルメチルエーテル、ビニルイソブチルエーテル、ビニルエチルエーテルなどのビニルエーテル類たとえばビニルメチルケトン、ビニルヘキシルケトン、メチルイソプロペニルケトンなどのビニルケトン類、たとえばN-ビニルピロール、N-ビニルカルバゾール、N-ビニルインドール、N-ビニルピロリドンなどのN-ビニル化合物などの単量体を重合させたホモポリマー又はこれらの単量体を、2種以上組合せて共重合させたコポリマーあるいはそれらの混合物あるいは、たとえばロジン変性フェノールホルマリン樹脂、油変性エポキシ樹脂、ポリウレタン樹脂、セルローズ樹脂、ポリエーテル樹脂などの非ビニル系熱可融性などの非ビニル系樹脂あるいはそれらと前記の如きビニル系樹脂との混合物を挙げることができる。

#### 【0025】

本発明において使用される顔料としては、次ぎのものが挙げられる。例えばカーボンブラック、ニグロシン染料、アニリンブルー、カルコオイルブルー、クロームイエロー、ウルトラマリンイエロー、メチレンブルー、デュポンオイルレッド、キノリンイエロー、メチレンブルークロライド、フタロシアニンブルー、マラカイトグリーンオキサレート、ランプブラック、ローズベンガル及びそれらの混合物が用いられ、これらは鮮明な可視像を形成するのに十分な量をトナー中に含有させる必要がある。

#### 【0026】

##### 測定方法

##### 被覆層中に存在しているカーボンの個数平均径

強酸溶液にキャリア粒子を加え、被覆層内部の芯材を溶解、除去する。ただちに試料アームヘッドにセットする。クライオ装置付きのウルトラミクロトームFC4E（日製産業製）にて常法に従ってカッティングしサンプルを用意する。これを電子顕微鏡H-8000型（日立製作所製）を用いて、加速電圧100kVにて、写真を撮る。倍率は3万及至5万倍とする。その画像情報をインターフェ

ースを介してニコレ社製画像解析装置（L u z e x 3）に導入し、2 値の画像データに変換する。サンプル数は1 0 0 回以上。本発明でいう粒径は、各粒子画像の面積を測定し、その面積と同じ面積を有する円の直径を粒子の粒径とする。

【0 0 2 7】

キャリア粒度分布の測定

- 1) 採取した試料をよく混合した後、1 0 0 g 秤量する。
- 2) 秤量したサンプルを、各粒度分布測定用ふるいを重ねた最上段のふるいに入れ、ロータップふるい振とう機にかける。  
(ふるい振とうきの運転時間は6 分以上とし、8 分を目安とする。)
- 3) ロータップふるい振とう機停止後、各ふるい上試料を絵筆にて採取し、上皿天秤を用いて上段のものから順次0. 1 g まで秤量する。  
得られた結果を、重量百分率で小数第一位までに丸める。

【0 0 2 8】

磁気特性測定手順

- 1) 直流磁化特性自動記録装置（横河北辰電機製 T y p e 3 2 5 7 - 3 6）
- 2) 電磁石形磁化器（横河北辰電機製 T y p e 3 2 6 1 - 1 5
- 3) ピックアップコイル（B i & H コイル） 横河北辰電機製 T y p e 3 2 6 1 - 2 0
- 4) 資料セル（アクリル樹脂製）
- 5) 電子天秤 最小目盛り 1 m g

【0 0 2 9】

キャリア比抵抗の測定方法

図3 に示したセルA にキャリアを充填し、これに接するように電極1 及び2 を接続し、この電極間に電圧を印加する。その際流れる電流を測定し、比抵抗を求める。この方法はキャリアが粉体であるために充填率に変化を生じ、それが原因で比抵抗が変化することがあるので注意を要する。本発明における比抵抗の測定条件は充填キャリアと電極との接触面積  $S = \text{約 } 4.0 \text{ cm}^2$ 、厚さ = 約 2 mm、上部電極2 の荷重 2 7 5 g、印加電圧 5 0 0 V とした。

【0 0 3 0】

## トナー粒度分布の測定方法

コールターカウンター法によるトナー粒子の粒度分布の測定装置としては、コールターカウンターTA-IIやコールターマルチサイザーII（いずれもコールター社製）が挙げられる。以下に測定方法について述べる。

まず、電解水溶液100～150ml中に分散剤として界面活性剤（好ましくはアルキルベンゼンスルホン酸塩）を0.1～5ml加える。ここで、電解液とは1級塩化ナトリウムを用いて約1%NaCl水溶液を調製したもので、例えばISOTON-II（コールター社製）が使用できる。ここで、更に測定試料を2～20mg加える。試料を懸濁した電解液は、超音波分散器で約1～3分間分散処理を行ない、前記測定装置により、アパーチャーとして100 $\mu$ mアパーチャーを用いて、トナー粒子又はトナーの体積、個数を測定して、体積分布と個数分布を算出する。得られた分布から、トナーの重量平均粒径（D4）、個数平均粒径を求めることができる。

チャンネルとしては、2.00～2.52 $\mu$ m未満；2.52～3.17 $\mu$ m未満；3.17～4.00 $\mu$ m未満；4.00～5.04 $\mu$ m未満；5.04～6.35 $\mu$ m未満；6.35～8.00 $\mu$ m未満；8.00～10.08 $\mu$ m未満；10.08～12.70 $\mu$ m未満；12.70～16.00 $\mu$ m未満；16.00～20.20 $\mu$ m未満；20.20～25.40 $\mu$ m未満；25.40～32.00 $\mu$ m未満；32.00～40.30 $\mu$ m未満の13チャンネルを使用し、粒径2.00 $\mu$ m以上乃至40.30 $\mu$ m未満の粒子を対象とする。

【0031】

## トナー分子量の測定方法

トナーの平均個数分子量MnはGPC（gel permeation chromatography）によって以下の条件で測定した。

装置：GPC-150C（ウォータース社製）

カラム：KF801～807（ショウデックス社製）

温度：40℃

溶媒：THF（テトラヒドロフラン）

流速：1.0ml/分

試料：濃度 0.05～0.6% の試料を 0.1 ml 注入

以上の条件で測定したトナー樹脂の分子量分布から単分散ポリスチレン標準試料により作成した分子量校正曲線を使用してトナーの平均個数分子量  $M_n$  を算出した。

# 【0032】

## 【実施例】

以下、本発明を実施例により説明するが、本発明がこれらに限定されるものではないことはいうまでもない。なお、実施例に記載の各成分の量（部）は重量部である。

# 【0033】

キャリア用コート材 a の調整方法

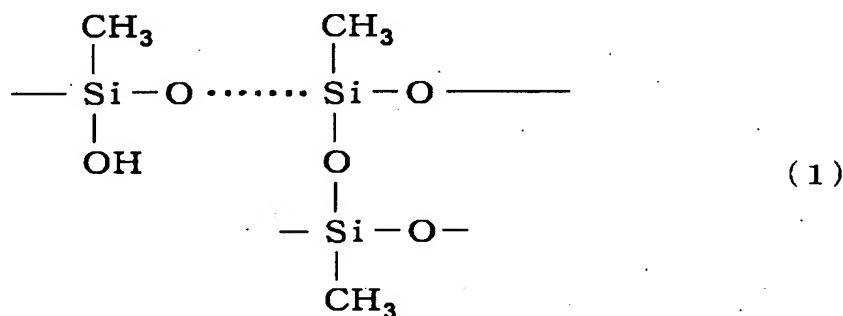
下式（1）で表される構成単位で構成されるジメチル

シリコーンレジン（固形分 20% のトルエン溶液）	600 部
トルエン	600 部
$\gamma$ -アミノトリエトキシシラン（KBE903 （信越化学工業（株））	9.7 部
カーボンブラック〔BP-2000（キャボット）〕	10.2 部

上記各材料をホモミキサー（ジャケット温度 35～40℃）で 20 分間、分散したものをキャリア用コート液 a とした。

# 【0034】

## 【化 1】



# 【0035】

キャリア用コート材 b の調整方法



前記キャリア用コート材 a で使用したジメチル

シリコンレジン（固形分 2 0 % のトルエン溶液）	6 0 0 部
トルエン	6 0 0 部
K B E 9 0 3 （信越化学工業（株））	9 . 7 部
B P - 2 0 0 0 （キャボット）	1 0 . 2 部

上記各材料をホモミキサー（ジャケット温度 3 5 ~ 4 0 °C）で 5 分間分散したものをキャリア用コート液 b とした。

### 【 0 0 3 6 】

#### 実施例 1

#### 小粒径キャリア A の作成

キャリア芯材 A	5 0 0 0 部
キャリア用コート液 a	1 2 2 0 部
錫触媒 [ ( C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>2</sub> S n ( O C O C H <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 1 0 % 含有のトルエン溶液]	1 6 . 8 部

流動床内で回転式底板ディスクを高速回転させ、旋回流を形成させながらコートを行うコーティング装置を使用して、当該コート液を上述のキャリア芯材上に塗布した。得られたキャリアを電気炉（温度 3 0 0 °C 設定）で 2 時間加熱し、キャリア A を得た。このキャリアの比抵抗は  $2 . 0 0 \times 1 0 ^ { 1 3 } \Omega \cdot \text{cm}$  であった。

### 【 0 0 3 7 】

【表 1】

	粒度分布 $\mu\text{m}(\%)$								平均粒径
	+105	~74	~63	~44	~37	~25	-25		$\mu\text{m}$
A	tr	0.3	3.0	64.5	16.7	15.5			48
B	tr	1.0	6.0	63.1	18.2	11.7			50

	電気特性			磁気特性					粉体特性	
	抵抗 $\Omega\text{cm}$			飽和磁化	$\sigma_{1000}$	$\sigma_{500}$	残留磁化	保持力	見掛密度	流動度
	100V	500V	1000V	emu/g	emu/g	emu/g	G	Oe	g/cm <sup>3</sup>	sec/50g
A				91.4	78.5	58.4	80.0	12.5	2.63	27.2
B				65.5	60.1	54.2	tr	tr	2.48	27.9

### 【 0 0 3 8 】

#### 実施例 2

## 小粒径キャリアBの作成

小粒径キャリア芯材B	5000部
キャリア用コート液a	1220部
錫触媒〔 $(C_3H_7)_2Sn(OCOCH_3)_2$ 10% 含有のトルエン溶液〕	16.8部

流動床内で回転式底板ディスクを高速回転させ、旋回流を形成させながらコーティング装置を使用して、当該コート液を上述のキャリア芯材上に塗布した。得られたキャリアを電気炉（温度300℃設定）で2時間加熱し、キャリアBを得た。このキャリアの比抵抗は $4.43 \times 10^{12} \Omega \cdot cm$ であった。

## 【0039】

## 実施例3

## 小粒径トナーの作成

ポリエステル樹脂A（酸化27.1mg KOH/g, 軟化点147.2℃, ガラス転移点60.4℃, THF不溶分27.1%）	60部
ポリエステル樹脂B（酸化9.5mg KOH/g, 軟化点100.2℃, ガラス転移点62.4℃, THF不溶分0%）	40部
カルナバワックス（融点82℃、酸価2）	3部
カーボンブラック（#44：三菱化成製）	8部
含クロムモノアゾ錯体	3部

上記組成の混合物をヘンシェルミキサー中で十分攪拌混合した後、ロールミルで130～140℃の温度で約30分間加熱溶融し、室温まで冷却後、得られた混練物をジェットミルで粉碎分級した。このトナーの数平均分子量（ $M_n$ ）は2,600、分子量1,000以下の分子の割合は43個数%であった。更に添加剤（R972日本アエロジル社製）をトナー100部に対して1.5部添加し、ヘンシェルミキサーで攪拌混合後メッシュを通して大粒径の粒子を削除し最終トナーを得た。

このトナーを100 $\mu$ mのアパーチャーをセットしたコールターカウンターT AII型を用いて測定した。その結果を表2に示す。重量平均粒径5.7 $\mu$ m

【0040】

【表2】

チャンネル	サイズ範囲		粒子数	個数分布	体積分布
1	1.26	1.59	0	0.00	0.00
2	1.59	2.00	0	0.00	0.00
3	2.00	2.52	2045	6.82	0.68
4	2.52	3.17	3390	11.30	2.26
5	3.17	4.00	6913	23.04	9.23
6	4.00	5.04	8704	29.01	23.25
7	5.04	6.35	6509	21.70	34.77
8	6.35	8.00	2135	7.12	22.81
9	8.00	10.1	285	0.95	6.09
10	10.1	12.7	17	0.06	0.73
11	12.7	16.0	2	0.01	0.17
12	16.0	20.2	0	0.00	0.00
13	20.2	25.4	0	0.00	0.00
14	25.4	32.0	0	0.00	0.00

D1: 4.4 $\mu$ m

D4: 5.7 $\mu$ m

【0041】

上記トナー4.0重量部と上記キャリアA96.0重量部とをターブラT2C型にて混合攪拌し2成分現像剤を得た。この2成分現像剤500gを(株)リコー製IMAGIO MF4570の現像装置にセットし画像評価を行った。このとき現像装置に入っているキャリアの総量は480gであった。この状態から以下の条件で耐久性試験を実施した。

本体電位設定：帯電電位-950V、現像バイアス-600V、露光部電位-150V

ギャップ制御：ドクターギャップ=ギャップスリープ-感光体=0.4mm

画像取り：画像面積率6%チャート(A4) 1,000枚

黒ベタ画像(A3) 20枚

トリム画像(A3) 3枚

画質評価用チャート(A3) 3枚

上記画像取りの要領で300k枚コピーをとって耐久性試験とした。表3に結果を記し、図1には前記耐久性試験におけるトナー濃度(TC)とQ/Mの推移

を示した。

【0042】

【表3】

トナー枚数 (k枚)	トナー濃度 (%)	Q/M ( $\mu\text{C/g}$ )	地汚れ ランク
0	4.18	32.1	4.5
30	4.40	32.4	4
60	4.64	32.1	4
90	4.64	32.1	4
120	7.54	21.7	3
150	8.52	18.6	2
180			
210			
240			
270			
300			

【0043】

表3及び図1が示すように、100k枚を超えたところから、トナー濃度が急上昇し、地汚れの悪化が進行している。この耐久性試験は、150k枚の時点で機内のトナー飛散がひどくなり、試験の継続を断念した。このとき（150k枚時点）の現像装置内のキャリア量を計量したところ400gを切っていた。

この試験で発生したトナー濃度の暴走は、推測ではあるが、キャリア付着によって現像装置内のキャリア量の減少が徐々に進行し、本装置のトナー濃度センサが誤作動するようになり、必要以上にトナーが補給されるようになったことが原因と考えている。

但し、初期画像を見る限りでは、トナーの小粒径化の効果は出ており、階調性に優れ、解像度の高い高品位な画像が得られていた。

【0044】

#### 実施例4

##### キャリアAの作成

キャリア芯材A	5000部
キャリア用コート液a	1220部
錫触媒〔 $(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{Sn}(\text{OCOCH}_3)_2$ 〕10%	
含有のトルエン溶液]	16.8部

流動床内で回転式底板ディスクを高速回転させ、旋回流を形成させながらコートを行うコーティング装置（コーター内温度：70℃設定）を使用して、当該コート液を上述のキャリア芯材上に塗布した。得られたキャリアを電気炉（温度300℃設定）で2時間加熱し、キャリアAを得た。

【0045】

【表4】

	粒度分布 $\mu\text{m}(\%)$								平均粒径
	+105	~75	~63	~45	~37	~25	-25		$\mu\text{m}$
A	tr	5.5	58.7	34.5	1.3				63
B	tr	0.3	3.0	64.5	16.7	15.5			48

	電気特性			磁気特性					粉体特性	
	抵抗 $\Omega\text{cm}$			飽和磁化	$\sigma 1000$	$\sigma 500$	残留磁化	保持力	見掛け密度	流動度
	100V	500V	1000V	emu/g	emu/g	emu/g	G	Oe	g/cm <sup>3</sup>	sec/50
A				64	59	51	tr	tr	2.79	23.1
B				91.4	78.5	58.4	80.0	12.5	2.63	27.2

【0046】

## 実施例5

## キャリアBの作成

キャリア芯材B 5000部

キャリア用コート液 a 1220部

錫触媒〔(C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>2</sub>Sn(OCOCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>〕10%

含有のトルエン溶液 16.8部

流動床内で回転式底板ディスクを高速回転させ、旋回流を形成させながらコートを行うコーティング装置（コーター内温度：70℃設定）を使用して、当該コート液を上述のキャリア芯材上に塗布した。得られたキャリアを電気炉（温度300℃設定）で2時間加熱し、キャリアBを得た。

【0047】

## 実施例6

## キャリアCの作成

キャリア芯材A 5000部

キャリア用コート液 a 1220部

錫触媒〔(C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>2</sub>Sn(OCOCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>〕10%

含有のトルエン溶液]

1 6 . 8 部

流動床内で回転式底板ディスクを高速回転させ、旋回流を形成させながらコートを行うコーティング装置（コーター内温度：100℃設定）を使用して、当該コート液を上述のキャリア芯材上に塗布した。得られたキャリアを電気炉（温度300℃設定）で2時間加熱し、キャリアCを得た。

【0048】

## 実施例 7

キャリアDの作成

キャリア芯材A

5 0 0 0 部

キャリア用コート液b

1 2 2 0 部

錫触媒 [  $(C_3H_7)_2Sn(OCOCH_3)_2$  ] 1 0 %

含有のトルエン溶液]

1 6 . 8 部

流動床内で回転式底板ディスクを高速回転させ、旋回流を形成させながらコートを行うコーティング装置（コーター内温度：70℃設定）を使用して、当該コート液を上述のキャリア芯材上に塗布した。得られたキャリアを電気炉（温度300℃設定）で2時間加熱し、キャリアDを得た。

【0049】

## 実施例 8

上記実施例3のトナー4.0部と実施例4のキャリアA96.0部とをターブラT2C型にて混合攪拌し2成分現像剤を得た。この2成分現像剤500gを（株）リコー製IMAGIO MF4570の現像装置にセットし画像評価を行った。結果を下記表5に記した。

【0050】

## 実施例 9

上記実施例3のトナー4.0部と実施例5のキャリアB96.0部とをターブラT2C型にて混合攪拌し2成分現像剤を得た。この2成分現像剤500gを（株）リコー製IMAGIO MF4570の現像装置にセットし画像評価を行った。結果を下記表5に記した。

【0051】

## 比較例 1

上記実施例 3 のトナー 4. 0 部と実施例 6 のキャリア C 9 6. 0 部とをターブラ T 2 C 型にて混合攪拌し 2 成分現像剤を得た。この 2 成分現像剤 5 0 0 g を（株）リコー製 I M A G I O M F 4 5 7 0 の現像装置にセットし画像評価を行った。結果を下記表 5 に記した。

【 0 0 5 2 】

## 比較例 2

上記実施例 3 のトナー 4. 0 部と実施例 7 のキャリア D 9 6. 0 部とをターブラ T 2 C 型にて混合攪拌し 2 成分現像剤を得た。この 2 成分現像剤 5 0 0 g を（株）リコー製 I M A G I O M F 4 5 7 0 の現像装置にセットし画像評価を行った。結果を下記表 5 に記した。

【 0 0 5 3 】

【表 5】

	カーボン粒子の 個数平均径(μm)	キャリアの 比抵抗(Ωcm)	画像濃度 I. D.	細線再現性 ランク	その他
実施例1	0.04	$2.0 \times 10^{13}$	1.41	4	
実施例2	0.04	$1.5 \times 10^{13}$	1.45	5	
比較例1	約0.007	$7.9 \times 10^{15}$	1.19	4	エッジ現象
比較例2	0.16	$5.0 \times 10^9$	1.50	3	黒ベタ画像白抜け多数

【 0 0 5 4 】

## 実施例 1 0

キャリア付着による現像装置内のキャリア量の変化が生じないように実機の P C U を改造し、該実機を使用して行った。

P C U 改造のポイントは以下の点である。前記 I M A G I O M F 4 5 7 0 の P C U にはトナーリサイクルシステムが搭載されており、このトナーリサイクルシステムでは感光体上の転写残トナーをクリーニングブレードにてかきとって、P C U 内の搬送経路を通して再び現像装置へ搬送するシステムであるが、このシステムを上手く利用することで、キャリア付着したキャリアも現像装置へ搬送されるようにすることを目的とした。改造前のトナーリサイクルシステムでは、潜像保持体へ付着したキャリアは、トナーと同様にクリーニング部までは潜像保持体とともに移動するが、クリーニングブレードで堰きとめられてもブレード周辺

に溜まっていき、溜まりすぎると感光体から滑り落ちて機内に散らばるだけであった。

そこで本発明者等は、キャリア付着したキャリアをクリーニングブレードの奥にあるリサイクル用の搬送経路まで到達させるためには、ブレードのすぐ手前にファアブラシを組み付ける（ファアブラシの回転方向は感光体と逆回転）ことが有効であることを見出した（ただし同様の効果があればどのような手段を使用してもよい）。

上記改造したPCUをIMAGIO MF4570に組み付けて、前記した実施例3のトナーとキャリアからなる現像剤500gを再度、セットし評価を実施してみた。今回の耐久性試験の結果は表6及び図2に記載した。

【0055】

【表6】

トナー枚数 (k枚)	トナー濃度 (%)	Q/M ( $\mu\text{C/g}$ )	地汚れ ランク
0	4.13	30.6	4.5
30	3.95	29.0	4.5
60	4.41	23.2	4
90	3.90	27.2	4
120	4.44	25.8	4
150	3.76	33.0	4
180	4.44	29.5	4
210	3.92	33.3	4
240	4.11	31.7	4
270	4.04	32.9	4
300	4.05	33.5	4

【0056】

表6、図2に示しているように、300k枚までトナー濃度が終始安定しており、地汚れもなく、安定した画像が継続した。また、耐久性試験が終了した時点で現像装置を抜き取り観察してみたがトナー飛散は発生していなかった。現像装置内のキャリア量も478gで変化がなかった。ただし、リサイクル経路内に若干量のキャリアが観察されていることから、キャリア付着は発生しているものの、キャリアリサイクルシステムが順調に作動しているために、上記のように安定した耐久性と信頼性が維持できたものと考えられる。

更に、終始、階調性と解像度の優れた画像が得られ、小粒径トナーによる画質



改善効果も維持されていた。

【0057】

#### 実施例 1 1

次に実施例 3 のトナー 4. 0 重量部と実施例 2 のキャリア B 9 6. 0 重量部とをターブラ T 2 C 型にて混合攪拌し 2 成分現像剤を得た。この 2 成分現像剤 5 0 0 g を (株) リコー製 IMAGIO MF 4 5 7 0 の現像装置にセットし画像評価を行った。ここでも前記実施例 1 0 のキャリアリサイクルシステムを塔載した PCU を用いて信頼性試験を実施したが、ここでもキャリアリサイクルシステムは順調に機能しているらしく、トナー濃度は安定し、地汚れ及びトナー飛散はなく、経時でも高品位な画像が得られた。

【0058】

#### 【発明の効果】

請求項 1 に記載の発明によれば、画像濃度が高く、かつ細線再現性に優れた画像を形成できる現像剤が得られる。

請求項 2 ～ 4 に記載の発明によれば、小粒径キャリアであっても、キャリア付着に関わる問題等が発生しない電気抵抗において常に安定した品質を維持できる静電潜像現像用キャリア、該キャリアを有するトナー、及び該トナーを使用した画像形成方法、特に現像装置内のキャリアの総量がたえず、一定に保たれる画像形成方法が得られる。

#### 【図面の簡単な説明】

##### 【図 1】

耐久性試験におけるトナー濃度 (TC) と Q/M の推移を示す図である (従来例)。

##### 【図 2】

耐久性試験におけるトナー濃度 (TC) と Q/M の推移を示す図である (本発明)。

##### 【図 3】

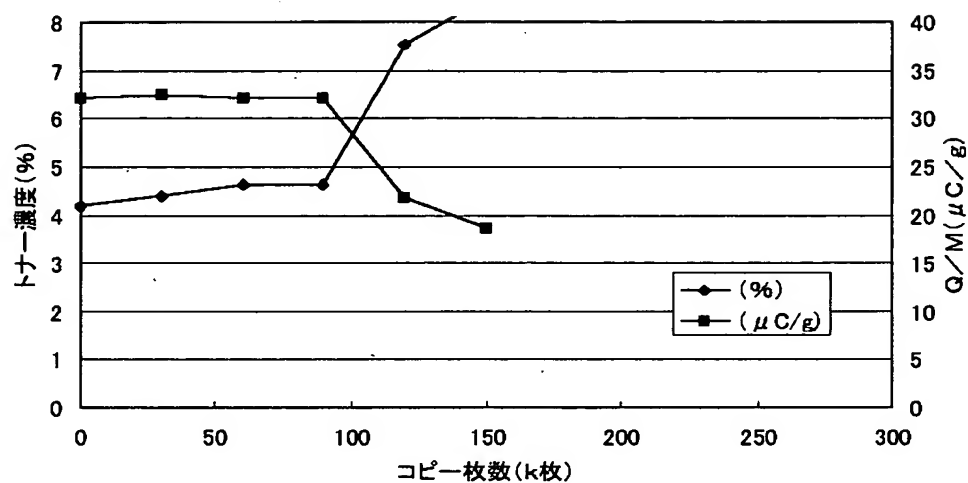
キャリア比抵抗の測定装置を説明した図である。

#### 【符号の説明】

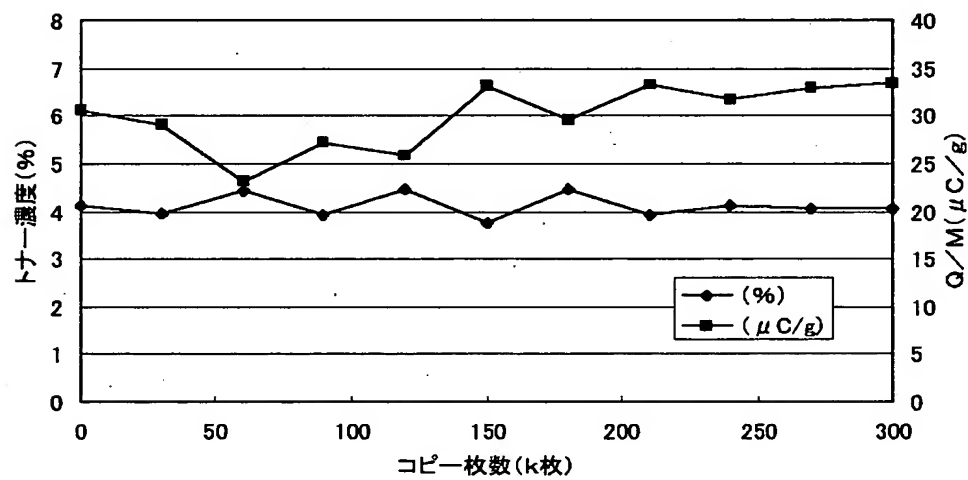
- 1 下部電極
- 2 上部電極
- 4 電流計
- 5 電位計
- 6 電源
- 7 サンプル
- 8 ホルダー

【書類名】 図面

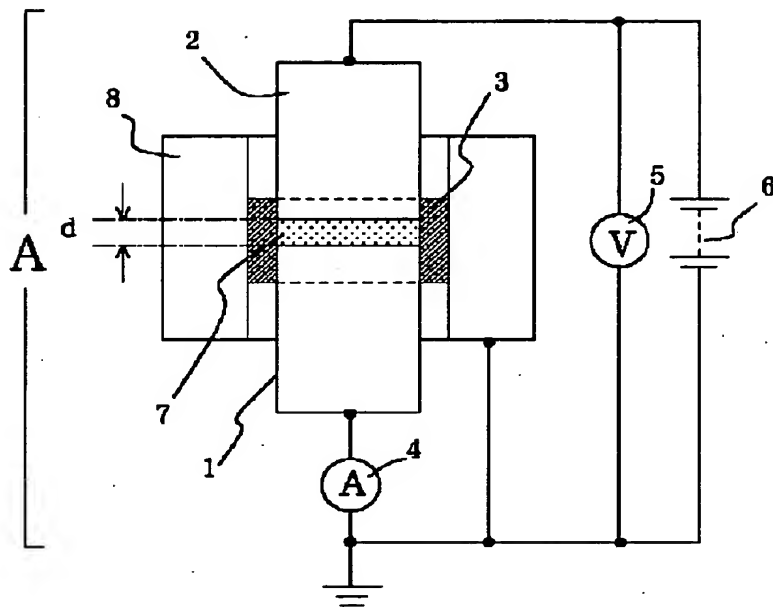
【図1】



【図2】



【図3】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 小粒径キャリアであっても、キャリア付着関わる問題等が発生しない電気抵抗において常に安定した品質を維持できる静電潜像現像用キャリアを提供する。

【解決手段】 被覆樹脂及びカーボンを少なくとも含有する被覆層を有し、被覆層中に存在しているカーボンの個数平均径が0.01～0.1  $\mu\text{m}$ であることを特徴とする静電荷像現像用キャリア。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000006747]

1. 変更年月日	1990年 8月24日
[変更理由]	新規登録
住 所	東京都大田区中馬込1丁目3番6号
氏 名	株式会社リコー